

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346896
(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.CI. H01M 10/36
C01B 25/45
H01B 1/06
H01M 6/18

(21)Application number : 2002- (71)Applicant : FUJITSU LTD
157150

(22)Date of filing : 30.05.2002 (72)Inventor : YOSHIDA KENSUKE
YOSHIDA HIROAKI

(54) MANUFACTURING METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE, SOLID ELECTROLYTE, AND LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing solid electrolyte with lithium ion conductivity at a low temperature in a short time, to provide the solid electrolyte manufactured thereby, and to provide a lithium battery provided with the solid electrolyte.

SOLUTION: This manufacturing method for the solid electrolyte containing lithium, titanium, phosphorus, and oxygen and having the lithium ion conductivity heats precursor solution including nonhydrolyzable organic titanium compounds as a titanium supply source and incinerates it without any gelation process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-346896

(P2003-346896A)

(43)公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 10/36
C 01 B 25/45
H 01 B 1/06
H 01 M 6/18

識別記号

F I
H 01 M 10/36
C 01 B 25/45
H 01 B 1/06
H 01 M 6/18

テ-マコ-ト(参考)
A 5 G 3 0 1
H 5 H 0 2 4
A 5 H 0 2 9
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-157150(P2002-157150)

(22)出願日 平成14年5月30日 (2002.5.30)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 吉田 寧介
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 吉田 宏章
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100086380
弁理士 吉田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質の製造方法、固体電解質、およびリチウム電池

(57)【要約】

【課題】 リチウムイオン伝導性の固体電解質を低温かつ短時間で製造するための方法、これにより製造される固体電解質、および、そのような固体電解質を備えるリチウム電池を提供すること。

【課題手段】 リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質の製造方法において、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質の製造方法であって、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することを特徴とする、固体電解質の製造方法。

【請求項2】 前記有機チタン化合物は、ジヒドロキシチタンビスラクテートまたはジヒドロキシチタンビスラクテート誘導体である、請求項1に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項3】 前記前駆体溶液は、リン供給源および酸素供給源として、リン酸またはリン酸金属塩を含む、請求項1または2に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項4】 リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質であって、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液による被膜を基材に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することによって形成されたことを特徴とする、固体電解質。

【請求項5】 リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を備えるリチウム電池であって、

前記固体電解質は、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液による被膜を正極体および/または負極体に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することによって形成されたことを特徴とする、リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質の製造方法、これにより製造される固体電解質、および、リチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム電池は、軽量で高エネルギー密度を有するという特長を備えることから、携帯電話やノートパソコンなどの携帯電子機器におけるメモリ保持電源や駆動電源として用いられることが多い。リチウム電池は、一般に、リチウムイオンを充放電可能な正極活性物質を含んでなる正極と、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料やリチウム合金などの負極活性物質を含んでなる負極と、正極および負極の間ににおいてリチウムイオンの移動を許容する電解質とを備え、二次電池として構成されている。

【0003】 リチウム二次電池に対しては、近年、携帯情報機器などの小型軽量化に伴い、薄型化および更なる高エネルギー密度化の要求が高まっている。リチウム二次電池の電解質としては、従来、リチウムイオン伝導性の非水系電解液が一般的に用いられていたが、近年で

は、リチウム二次電池の薄型化および高エネルギー密度化の要求に対応すべく、固体電解質が注目を集めている。

【0004】 固体電解質としては、ゲル電解質、真性ポリマー電解質、および無機固体電解質が知られている。無機固体電解質は、リチウム電池において、高強度であるため薄膜化しても補強材を必要とせず、電極間のセパレータとしても機能することができ、且つ、液漏れを生じることがないため安全性が高い、という利点を有するので、リチウム電池用途の固体電解質として特に注目を集めている。

【0005】 リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質としては、従来より、 Li_3N 単結晶、ならびに、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 系、 $LiI-Li_2S_2-B_2S_3$ 系および $LiI-Li_2S-SiS_4$ 系のガラスが知られている。しかしながら、これらの材料は、化学的・熱的に不安定であるため、リチウム電池の電解質としては実用的でない。

【0006】 そこで、近年、リチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質として、ガラスセラミックス系の酸化物固体電解質の研究が活発になっている。代表的なものとしては、一般組成式 $LiM(Po_4)_3$ ($M=Ti, Zr, Ge, Hf$)で表される $LiSiCON$ 型のものが挙げられる。 $LiSiCON$ 型の酸化物固体電解質においては、一般に、Mの一部を元素置換することによって、リチウムイオン伝導性の向上が図られる。例えば、上掲の一般組成式においてMとして Ti を選択し、当該 Ti の一部が A_1 で置換されている $Li_{1+x}A_1xTi_{2-x}(Po_4)_3$ では、室温で $7 \times 10^{-4} S/cm$ という高イオン伝導性を達成することが可能である。このようなガラスセラミックス系酸化物固体電解質は、化学的・熱的に比較的安定であり、リチウム電池の固体電解質として有用である。このような $LiSiCON$ 型の酸化物固体電解質を備えるリチウム二次電池は、例えば特開2002-42876号公報に開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 酸化物固体電解質などの無機固体電解質の製造においては、従来、溶融法またはゾルゲル法が採用されている。溶融法は、固相反応により構成元素のネットワークを形成した後、これを冷却して所定の結晶構造を形成する手法である。そのため、原料を固溶体化するために極めて多量の熱を必要とする。また、固相反応の進行は遅いので、反応の完結には長時間を要する。 $LiSiCON$ 型固体電解質の製造においては、例えば、まず、粉状の各元素供給源からなる原料混合物を1500℃程度の高温まで加熱して溶融する。溶融状態を1~2時間維持した後、加熱温度を下げて固溶体ないし固体の状態とし、800℃程度で12時間以上加熱する。その後、再び昇温して1000℃以上で24時間加熱し、これを冷却して目的とする固体電

解質を得る。このように、溶融法により固体電解質を得るためにには、多大な熱および時間を必要とする。加えて、溶融法によると固体電解質は塊状に合成され、当該塊状体からマイクロメートルオーダーの膜厚の固体電解質薄膜を形成するのは困難である。

【0008】一方、ゾルーゲル法は、溶液系における加水分解反応により構成元素のネットワークを形成した後、これを焼き固めて所定の結晶構造を形成する手法である。そのため、溶融法のような高温工程は必要とされない。しかし、適切なネットワークを形成するためにには、穏やかな条件でゆっくりと加水分解を進行させることによって、原料溶液についてゾル状態を経てゲル化しなければならず、溶融法よりも長時間が必要とする。LISICON型固体電解質の製造においては、例えば、まず、各元素供給源を含むアルコール溶液を25~80℃でゾル化する。次に、当該ゾルを25~120℃で1日~1週間程度放置してゲル化させる。その後、800~900℃で1時間程度の加熱焼成を行い、これを冷却して目的とする固体電解質を得る。このように、ゾルーゲル法によると、特にゲル化のために長時間が必要とする。

【0009】本発明は、このような事情のもとで考え出されたものであって、リチウムイオン伝導性の固体電解質を低温かつ短時間で製造するための方法、これにより製造される固体電解質、および、そのような固体電解質を備えるリチウム電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の側面によると、リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質の製造方法が提供される。この製造方法は、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することを特徴とする。

【0011】このような構成の固体電解質の製造方法は、溶液系で構成元素のネットワークを形成した後にこれを焼き固めることによって、リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでなる所定の結晶構造を形成する手法であり、ネットワークの形成に際して前駆体溶液の意図的なゲル化工程を経ない。したがって、当該方法によると、長時間を要するゲル化工程を経ずに、例えば、一般組成式 $\text{LiM}(\text{PO}_4)_3$ で表されるLISICON型固体電解質などを合成することができる。また、溶液系で構成元素のネットワークを形成するという点では本発明に係る方法とゾルーゲル法とは共通し、本発明によつても溶融法のような高温工程を経る必要はない。

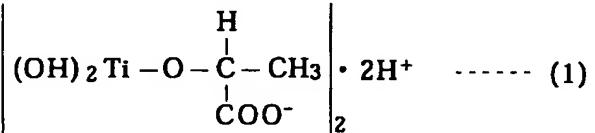
【0012】従来より、固体電解質を合成するためのゾルーゲル法では、アルコール溶液系における加水分解により構成元素ネットワークを形成すべく、チタン供給源として、加水分解され易いチタンアルコキシドが採用されている。チタンアルコキシドは、比較的不安定であり、リン酸(H_3PO_4)またはその金属塩の共存下で

は、これらの作用により沈殿を生じ易いという性質を有する。固体電解質の合成の過程において、前駆体溶液にて沈殿が生じると、適切な組成の構成元素ネットワークの形成が阻害されてしまい、目的組成の固体電解質を得ることができない。そのため、ゾルーゲル法では、例えばLISICON型固体電解質の合成において、リン供給源および酸素供給源としてリン酸(H_3PO_4)またはその金属塩を使用することができず、チタンアルコキシドに作用しない穏やかなリン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸アンモニウムがリン・酸素供給源として使用される。これら穏やかなリン酸化合物を使用する場合、構成元素ネットワークに PO_4 を適切に取り込むためには、ゆっくりとした加水分解による長時間のゲル化工程を経る必要がある。これは、ネットワークへの PO_4 の取り込み過程において、リン酸の酸素原子に結合している嵩高い化学種が充分に解離しつつ当該酸素原子を介して PO_4 がネットワークに連結する必要があるためだと考えられる。このように、LISICON型の固体電解質を合成するためのゾルーゲル法では、特に Ti と共に PO_4 を構成元素ネットワークに適切に取り込むために、ゆっくりとした加水分解による長時間のゲル化工程を経る必要がある。

【0013】これに対し、本発明の第1の側面に係る方法は、構成元素ネットワークを形成するためのゲル化工程を経ない。本発明で用いられる前駆体溶液には、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物が溶解しており、当該有機チタン化合物は所定の溶液系で比較的安定に存在する。ここで、非加水分解性の有機チタン化合物とは、前駆体溶液にて目的とする構成元素ネットワークが形成されるまでの間、例えば $\text{Ti}-\text{O}-\text{R}$ 結合などの Ti 近傍の結合に対する酸または塩基による加水分解攻撃を阻害する構造を保持可能な有機チタン化合物をいう。そのような有機チタン化合物としては、例えば、下記の化学式(1)で表されるジヒドロキチタンビスラクテートやその誘導体が挙げられる。

【0014】

【化1】



【0015】このような非加水分解性の有機チタン化合物が前駆体溶液に溶解している状態では、当該有機チタン化合物のチタン近傍結合は加水分解攻撃から充分に保護されているため、前駆体溶液に添加すべき他元素供給源について、使用可能な化学種の自由度は高い。具体的には、リチウム、リン、酸素などの他元素の供給源としては、チタンに作用して沈殿を生じ易い化学種であつても使用することができる。そのため、そのよう

なチタン作用性の化学種の中からでも、ゲル化工程を得ずともネットワーク形成可能な程度に安定な化学種を選択することが可能となる。また、このような安定な他元素供給源を使用することにより、非加水分解性の有機チタン化合物自体も、その安定性に起因して、ゲル化工程を得ずとも適切にネットワークに取り込まれることが可能となる。

【0016】例えば、LISICON型固体電解質を合成する場合において、チタン供給源である有機チタン化合物としてジヒドロキシチタンピスラクテートを採用すると、リン・酸素供給源として、リン酸(H_3PO_4)またはその金属塩を使用することができる。リン酸またはリン酸金属塩に由来する PO_4^{3-} は、所定の前駆体溶液系において比較的安定に存在し、前駆体溶液がゲル化せずとも、チタンやリチウムなどの他元素とともに適切にネットワークを形成することが可能である。

【0017】このように、本発明の第1の側面に係る方法によると、前駆体溶液において、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を採用することによって、他元素供給源として、ゲル化工程を経ずともネットワーク形成可能な化学種を使用することができ、その結果、ゲル化工程を経ずに溶液系にて構成元素のネットワークを形成した後にこれを焼き固めることによって、リチウムイオン伝導性の固体電解質を形成することができる。したがって、本発明の第1の側面に係る方法によると、長時間を要するゲル化工程を経ずに、且つ、溶融法のような高温工程を経ずに、例えばLISICON型の固体電解質などを合成することができるのである。

【0018】本発明の前駆体溶液に含まれるチタン供給源としての有機チタン化合物は、好ましくは、ジヒドロキシチタンピスラクテートまたはジヒドロキシチタンピスラクテート誘導体である。

【0019】前駆体溶液は、好ましくは、リン供給源および酸素供給源として、リン酸またはリン酸金属塩を含んでいる。前駆体溶液は、好ましくは、リチウム供給源として酢酸リチウムを含んでいる。また、前駆体溶液は、好ましくは、溶媒成分として水を含んでいる。より好ましくは、前駆体溶液は、溶媒成分として水に加えてアルコールを含んでいる。

【0020】本発明における焼成は、加熱温度560℃以上で行う。より好ましくは、焼成の前に、加熱温度560℃未満、例えば250～400℃で仮焼成を行う。リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質は、好ましくは、LISICON型固体電解質である。

【0021】本発明の第2の側面によると、リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質が提供される。この固体電解質は、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化

合物を含む前駆体溶液による被膜を基材に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することによって形成されたことを特徴とする。

【0022】本発明の第2の側面に係る固体電解質は、第1の側面に係る方法において用いられるのと同様の前駆体溶液を、スピンドルティングやディップコート等により所定の基材に対して塗布した後に焼成することによって、形成されるものである。したがって、第2の側面によつても、固体電解質の形成において第1の側面に関して上述したのと同様の効果が奏される。

【0023】本発明の第3の側面によるリチウム電池が提供される。このリチウム電池は、リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を備え、当該固体電解質が、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液による被膜を正極体および/または負極体に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することによって形成されたことを特徴とする。

【0024】本発明の第3の側面に係るリチウム電池は、第1の側面に係る方法において用いられるのと同様の前駆体溶液を、スピンドルティングやディップコート等により正極体や負極体に対して塗布した後に焼成することによって形成された固体電解質を備えるものである。したがって、第3の側面によつても、固体電解質の形成において第1の側面に関して上述したのと同様の効果が奏される。

【0025】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の実施形態に係る固体電解質の製造方法を表すフローチャートである。本発明に係る固体電解質は、構成元素として少なくともリチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を示す例えばLISICON型の固体電解質である。

【0026】本実施形態の固体電解質の製造においては、まず、前駆体溶液調製工程S1において前駆体溶液を調製する。前駆体溶液を構成するための溶媒としては、水、または、水とアルコールの混合溶媒を用いる。混合溶媒を構成するためのアルコールとしては、例えばイソプロパノール、エタノールを用いることができる。前駆体溶液調製工程S1では、これらの溶媒に対して、合成目的の固体電解質の構成元素を含む原料を添加して溶解させる。このとき、構成元素が所望のモル比で共存するように、前駆体溶液を調製する。また、前駆体溶液には、当該前駆体溶液の粘度を調節するために、増粘剤として、ポリエチレングリコールなどの高分子材料を更に加えてよい。

【0027】例えばLISICON型固体電解質を製造する際には、リチウム供給源としては、例えば、酢酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウムを用いることができる。チタン供給源としては、例

えばジヒドロキシチタンビスラクテートやその誘導体を用いることができる。リン供給源としては、例えばリン酸やその金属塩を用いることができる。チタン供給源としてジヒドロキシチタンビスラクテートやその誘導体を用いると、合成完了時に均一な構成元素ネットワークを形成しやすい。加えて、ジヒドロキシチタンビスラクテートは、リン供給源であるリン酸やリン酸金属塩由来のPO₄³⁻との共存安定性が比較的高く、ゲル化工程を経ずに構成元素ネットワークを形成するのに好適である。また、固体電解質のリチウムイオン伝導性を向上すべく、前駆体溶液には、更に、In, Sc, Ga, Cr, Al, またはFeなどを硝酸塩、水酸化物、硝酸塩、シウ酸塩の形態で添加してもよい。このような元素を適切な濃度で前駆体溶液に添加することにより、Tiの一部を置換するように、当該元素をネットワークひいては結晶構造に取り込ませることが可能である。

【0028】次に、塗布工程S2において、上述のようにして調製した前駆体溶液を所定の基材上に塗布し、前駆体溶液からなる被膜を基材に対して形成する。塗布手段としては、例えば、スピンドルコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティングを採用することができる。被膜の厚さ、ひいては固体電解質薄膜の厚さは、増粘剤の添加量で調節することができる。このような塗布工程を経ることによって、最終的に薄い固体電解質が得られることとなる。固体電解質を薄膜に形成する必要のない場合には、本工程は行わない。

【0029】次に、加熱焼成工程S3において、基材上の前駆体溶液被膜または耐熱容器に入れた前駆体溶液を、基材または耐熱容器ごと加熱し、加熱温度560～1200℃で1～5時間焼成する。加熱温度560℃以上とすると、前駆体溶液に含まれていた溶媒を蒸散させた後にリン供給源から形成され得る五酸化二リンなどを分解しつつ、焼成することができる。本発明では、このような焼成工程の前に、250～400℃で1～2時間の仮焼成を行ってもよい。このような仮焼成を行うと、各元素供給源に含まれる有機化合物種を本焼成の前に燃焼することができ、その結果、良質の固体電解質を焼結することができる。

【0030】以上の工程を経た後、適切に冷却することによって、本発明に係るリチウムイオン伝導性の固体電解質が得られる。このように、本発明によると、溶融法より低温かつゾルゲル法より短時間のプロセスで、リチウムイオン伝導性の固体電解質を得ることができる。このようなリチウムイオン伝導性の固体電解質は、リチウム一次電池やリチウム二次電池の電解質層を構成するための材料として利用することができる。また、本発明では、前駆体溶液は、直接的に焼成工程に付され、焼成前に充分にはゲル化されない。そのため、本発明によると、前駆体溶液により基材上に充分に薄い被膜を形成することができ、その結果、その膜厚に対応する充分に薄

いリチウムイオン伝導性固体電解質膜を形成することが可能となる。このような薄いリチウムイオン伝導性固体電解質膜は、リチウム一次電池やリチウム二次電池の電解質層として有用である。

【0031】図2は、本発明の第2の実施形態に係るリチウム電池Xの断面図である。図2に示すように、本発明に係るリチウム電池Xは、正極集電層11および正極層12からなる正極体10と、負極集電層21および負極層22からなる負極体20と、正極体10および負極体20の間に介在する固体電解質層30とを備える。本実施形態においては、正極集電層11および負極集電層21は、各々、正極缶41および負極缶42に対して、集電体43を介して固定されている。正極缶41、負極缶42、および集電体43は、例えばステンレス鋼製である。正極缶41と負極缶42との間は、例えばポリブロビレン製のパッキング材44で封止されている。集電体43は、正極集電層11と正極缶41の間、および、負極集電層21と負極缶42の間の空隙を埋めつつ導通を図るものである。このようにして、本実施形態のリチウム電池Xは、コイン型リチウム二次電池として構成されている。

【0032】正極集電層11および負極集電層21は、各々、所定の端子すなわち正極缶41および負極缶42に対して正極層12および負極層22を良好に導通させるためのものであって、高導電性材料により構成される。例えば、アルミニウム、銅、またはニッケルなどを、蒸着、スパッタリング、またはメッキすることによって形成される。或は、ステンレス片を用いて構成してもよい。

【0033】正極層12は、粒状の正極活物質と、粒状の導電剤と、樹脂材料よりなる結着剤との混合体として構成されている。

【0034】正極活物質としては、リチウム-遷移金属複合酸化物を用いることができる。リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)、リチウムマンガン複合酸化物(LiMnO₂)、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)などが挙げられる。或は、正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)におけるNiの一部が他元素で置換されているリチウムニッケル系複合酸化物を用いることもできる。

【0035】正極層12を形成するための導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンなどが挙げられる。また、正極層12を形成するための結着剤としては、例えば、ポリエチレンオキシド、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられる。

【0036】負極層22は、粒状の負極活物質と、粒状の導電剤と、樹脂材料よりなる結着剤との混合体として構成されている。

【0037】負極活物質としては、例えば、チタン酸リチウムやバナジウム酸リチウムなどのリチウム-遷移金属複合酸化物、および、リチウム-アルミニウム合金やリチウム-インジウム合金などのリチウム合金などが挙げられる。また、負極活物質としては、炭素材料を用いてよい。炭素材料としては、例えば、グラファイト、共役系樹脂（例えば、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂）、縮合多環炭化水素化合物（例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン）、フラン樹脂（例えば、フルフリルアルコール、フリラールのホモポリマー、およびこれらのコポリマー）が挙げられる。これらの炭素材料は、単独でも、複数種を混合して用いてもよく、特にグラファイトが好適に用いられる。

【0038】負極層22を形成するための導電剤および結着剤としては、正極層12に関して上述したのと同様のものを用いることができる。

【0039】固体電解質層30は、リチウムイオン導電性を有する無機固体電解質により構成されている。固体電解質層30は、第1の実施形態に係る固体電解質の製造方法により形成される例えばLISICON型の固体電解質である。固体電解質層30の形成においては、まず、第1の実施形態に関して上述した前駆体溶液を、リチウム電池Xの製造プロセスにおいて形成された正極層12または負極層22に対してディップコーティングする。次に、加熱処理により、加熱温度560～1200℃で1～5時間焼成する。焼成工程の前には、250～400℃で1～2時間の仮焼成を行ってもよい。このようなディップコーティングから焼成までを所定回数繰り返すことによって、正極層12上または負極層22上において、所望の膜厚の固体電解質層30を形成することができる。本実施形態では、リチウム電池Xの他の部位については、公知の手法で形成される。

【0040】本実施形態のリチウム電池Xは、コイン型として構成されているが、本発明に係るリチウム電池については、円筒状、角形、シート型のいずれの形態をも採用することができる。

【0041】

【実施例】次に、本発明の実施例について記載する。

【0042】<前駆体溶液の調製>リン供給源としてのリン酸（H₃PO₄、和光純薬工業製）を10wt%の濃度で含む水溶液に対して、リチウム供給源としての酢酸リチウム（和光純薬工業製）を、リチウムとリンの存在比が1:3（モル比）となるように添加して混合した。次に、チタン供給源としてのジヒドロキシチタンビスラクテートを含むジヒドロキシチタンビスラクテート溶液（商品名：オルガチックスTC-310、松本製薬工業製）に対して、上述のようにして調製した水溶液を、リチウムとチタンとリンの存在比が1:2:3（モル比）となるように添加し、これを23℃で1分間混合す

ることによって、ソル状の前駆体溶液を調製した。本実施例で用いたジヒドロキシチタンビスラクテート溶液は、ジヒドロキシチタンビスラクテート43重量部と、水17重量部と、イソプロパノール40重量部とからなる。

【0043】<固体電解質膜の形成>上述のようにして調製した前駆体溶液を、スピンドルコートにより石英ガラス基板（40mm×40mm）上に塗布した。このとき、石英ガラス基板の回転条件は、100rpmで10秒間、および、これに続いて500rpmで10秒間とした。次に、このようにして前駆体溶液被膜が形成された基板を電気炉に入れ、大気雰囲気下において、800℃で5時間加熱することによって焼成した。その後、基板を電気炉から取り出して放冷した。このようにして、石英ガラス基板上において薄膜状の固体電解質を形成することができた。

【0044】このようにして形成された固体電解質薄膜について、ICP発光分光分析により化学分析したところ、当該固体電解質を構成するリチウム、チタン、リンのモル比は、前駆体溶液における各元素の存在モル比（1:2:3）に対応していることが判った。また、この固体電解質薄膜について、X線回折による解析を行ったところ、回折パターンから、結晶相はLi₂Ti₂(PO₄)₃で表される化合物であることが判った。更に、この固体電解質薄膜について、接触型膜厚計により膜厚を測定したところ、0.3μmであった。以上の結果、本実施例によると、LISICON型の固体電解質薄膜を、溶融法よりも低温であって且つ溶融法やソルゲル法よりも短時間で合成できることが判った。また、本実施例によると、前駆体溶液に対して適量の増粘剤を添加すれば、その膜厚をマイクロメートルオーダーで制御可能であることが判った。

【0045】以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションについて、以下に付記として列挙する。

【0046】（付記1）リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質の製造方法であって、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液を、ゲル化工程を経ずに焼成することを特徴とする、固体電解質の製造方法。

（付記2）前記有機チタン化合物は、ジヒドロキシチタンビスラクテートまたはジヒドロキシチタンビスラクテート誘導体である、付記1に記載の固体電解質の製造方法。

（付記3）前記前駆体溶液は、リン供給源および酸素供給源として、リン酸またはリン酸金属塩を含む、付記1または2に記載の固体電解質の製造方法。

（付記4）前記前駆体溶液は、リチウム供給源として酢酸リチウムを含む、付記1から3のいずれか1つに記載

11 の固体電解質の製造方法。

(付記5) 前記前駆体溶液は、溶媒成分として水を含む、付記1から4のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

(付記6) 前記前駆体溶液は、溶媒成分としてアルコールを含む、付記5に記載の固体電解質の製造方法。

(付記7) 前記焼成における加熱温度は、560℃以上である、付記1から6のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

(付記8) 前記焼成の前に加熱温度250～400℃で仮焼成を行う、付記7に記載の固体電解質の製造方法。

(付記9) 前記固体電解質は、LISICON型固体電解質である、付記1から8のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

(付記10) リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質であって、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液による被膜を基材に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼成することによって形成されたことを特徴とする、固体電解質。

(付記11) リチウムと、チタンと、リンと、酸素とを含んでリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を備えるリチウム電池であって、前記固体電解質は、チタン供給源として非加水分解性の有機チタン化合物を含む前駆体溶液による被膜を正極体および／または負極体に対して形成し、当該被膜を加熱して、ゲル化工程を経ずに焼

成することによって形成されたことを特徴とする、リチウム電池。

【0047】

【発明の効果】本発明によると、リチウムイオン伝導性の固体電解質を、溶融法よりも低温であって、且つ、溶融法やソルゲル法よりも短時間で合成することができる。更に、本発明によると、リチウムイオン伝導性固体電解質をマイクロメートルオーダーで薄膜形成可能である。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体電解質の製造方法についてのフローチャートである。

【図2】コイン型として形成された本発明に係るリチウム電池の断面図である。

【符号の説明】

S1 前駆体溶液調製工程

S2 塗布工程

S3 加熱焼成工程

10 正極体

20 11 正極集電層

12 正極層

20 負極体

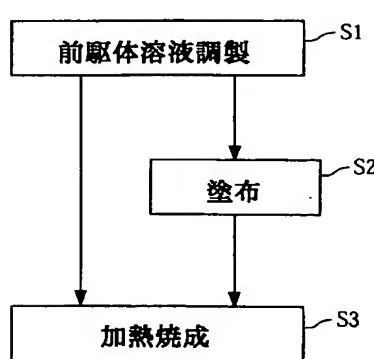
21 負極集電層

22 負極層

30 固体電解質層

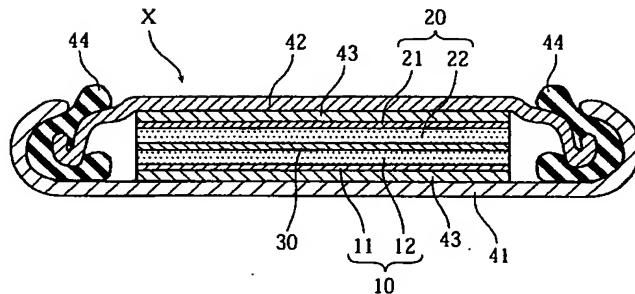
【図1】

本発明の固体電解質製造方法のフローチャート



【図2】

本発明のリチウム電池



フロントページの続き

Fターム(参考) 5G301 CA01 CA16 CA19 CA25 CD01
5H024 AA01 AA02 AA12 BB01 BB07
CC03 FF23
5H029 AJ14 AK03 AL01 AL03 AL06
AL12 AL18 AM12 BJ03 CJ02
CJ08 CJ22